

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年9月12日 (12.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/075001 A1

(51) 国際特許分類: G01N 30/26, 30/88, 33/497

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/01891

(22) 国際出願日: 2003年2月20日 (20.02.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-57885 2002年3月4日 (04.03.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): エフアイエス株式会社 (FIS INC.) [JP/JP]; 〒664-0891 兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 克之

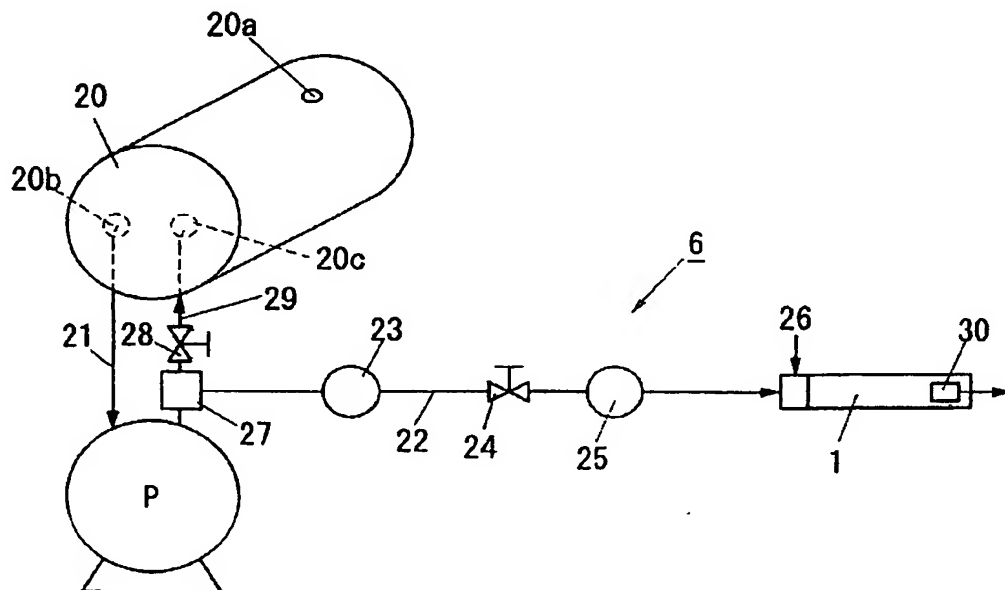
(TANAKA, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒664-0891 兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号 エフアイエス株式会社内 Hyogo (JP). 杉村 真理子 (SUGIMURA, Mariko) [JP/JP]; 〒664-0891 兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号 エフアイエス株式会社内 Hyogo (JP). 柳谷 順子 (YANAGITANI, Junko) [JP/JP]; 〒664-0891 兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号 エフアイエス株式会社内 Hyogo (JP). 寄吉 典子 (KIYOSHI, Noriko) [JP/JP]; 〒664-0891 兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号 エフアイエス株式会社内 Hyogo (JP). 翁長 一夫 (ONAGA, Kazuo) [JP/JP]; 〒664-0891 兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号 エフアイエス株式会社内 Hyogo (JP). 香田 弘史 (KODA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒664-0891 兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号 エフアイエス株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 西川 恵清, 外 (NISHIKAWA, Yoshikiyo et al.); 〒530-0001 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番17号 梅田第一生命ビル5階 北斗特許事務所 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: GAS CHROMATOGRAPH AND EXPIRED AIR COMPONENT ANALYZER

(54) 発明の名称: ガスクロマトグラフ装置、及び同装置を用いた呼気成分分析装置



(57) Abstract: A gas chromatograph of high reliability measurement in which the base line of the output of a sensor is stable and an expired air component analyzer. The gas chromatograph comprises a gas separation column incorporating a member for causing a flow delay depending on the gas component, an air pump for feeding air as a carrier gas into the gas separation column, a gas supply port provided in a gas passage extending between the air pump and the gas separation column and adapted to feed a gas to be analyzed and containing a detection object gas component in the carrier gas flowing through the gas passage, a buffer tank provided upstream from the gas supply port, and sensing means for detecting a gas component of the gas supplied in the gas separation column.

[続葉有]



WO 03/075001 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 検出器の検出出力のベースラインを安定させ、信頼性の高い測定が行えるガスクロマトグラフ装置及びそれを用いた呼気成分分析装置を提供する。このガスクロマトグラフ装置は、ガス成分に応じて流動遅延を生じさせる部材を充填したガス分離カラムと、キャリアガスとして空気をガス分離カラム内に送るエアーポンプと、エアーポンプとガス分離カラムとの間に延出するガス流路に設けられ、ガス流路内を流れるキャリアガス中に検出対象ガス成分を含む被測定ガスを供給するガス供給口と、ガス供給口の上流側に設けられるバッファタンクと、ガス分離カラム内に供給された被測定ガスのガス成分を検出する検出手段とを含む。

明 細 書

ガスクロマトグラフ装置、及び同装置を用いた呼気成分分析装置

技術分野

- 5 本発明は、ガス中の成分の定性・定量分析に広く用いることができるガスクロマトグラフ装置、及びそれを用いた呼気成分分析装置に関するものである。

背景技術

- 10 ガスクロマトグラフ装置は、被測定ガスをキャリアガスと共に、充填材が充填されているガス分離カラムに導入し、被測定ガスとガス分離カラム中の充填材との相互作用によって生じるリテンションタイム差により被測定ガス中に含まれるガス成分を分離し、この分離したガス成分を熱伝導度検出器（TCD）や水素炎イオン化検出器（FID）等の検出器4で検出することでガスクロマトグラムを作成するものである。

- 15 このとき、ガス分離カラムにおけるガス成分のリテンションタイムは温度に依存するので、ガス分離カラムは恒温槽に配置されて一定温度に加熱保持される。これによりガス分離カラム中でのガス成分のリテンションタイムが一定に保たれ、正確な測定が可能となる。

- 20 図14は、この種のガスクロマトグラフ装置6の一例を示す図である。ガスポンプ7からガス流路8を介して供給されるキャリアガスは、流量切替器9にて流量調整される。流量センサ10にて流量が検出された後、被測定ガスがガス注入口11から供給され、キャリアガスと被測定ガスの混合ガスがガス分離カラム1に導入される。ガス分離カラム1は恒温槽30内に配設されており、一定温度に加熱保持されている。ガス分離カラム1から提供されるガスは、検出器14によって検出され、クロマトグラムが得られる。

25 恒温槽30は、ヒータ31、ファン32、開口量が調節可能な吸気口33及び排気口34とを有する。ガス分離カラム1を加熱する場合は、ヒータ31に通

電すると共に、ファン32を回転させてヒータ31により加熱された空気がガス分離カラム1に送られる。ガス分離カラム1の温度は、ヒータ31への通電量や吸気口33と排気口34の開口量を調整することによって制御される。また、ガス分離カラム1を冷却する場合は、吸気口33と排気口34の開口量を最大にしてファン32を回転させ、恒温槽30内に外気を流通させる。

ところで、このような構成でなるガスクロマトグラフ装置においては、ガス分離カラム1を一定温度に加熱保持するため、恒温槽30は所定の容積を有する必要がある。そのため、装置全体が大型化しやすい。特に、医療分野においては、疾病の早期発見および治療効果の確認のための呼気成分分析装置としてガスクロマトグラフ装置の導入が検討されており、小型のガスクロマトグラフ装置の開発が要望されている。

また、上記装置構成では、ガスボンベ7から加圧されたキャリアガスがガス分離カラム1へ送り込まれる。装置小型化の観点から、ガスボンベのかわりにキャリアガスとして空気を用いることも考えられるが、空気中に混入した雑ガスの影響で、検出器14の出力のベースラインが変動し、信頼性の高い定性・定量分析を提供できないという問題もある。

発明の開示

そこで、本発明は、上記問題点に鑑みて為されたものであり、その目的は、小型化が可能で、且つ空気をキャリアガスとして用いるにもかかわらず、検出器の出力のベースラインを安定化させて信頼性の高い分析が行えるガスクロマトグラフ装置を提供することにある。

すなわち、本発明のガスクロマトグラフ装置は、ガス成分に応じて流動遅延を生じさせる部材を充填したガス分離カラム；キャリアガスとして空気をガス分離カラム内に供給するエアーポンプ；エアーポンプとガス分離カラムとの間に延出するガス流路に設けられ、当該ガス流路内を流れるキャリアガス中に検出対象ガス成分を含む被測定ガスを供給するガス供給口；ガス供給口の上流側に設けら

れ、エアーポンプがガス分離カラムへ供給する単位時間当たりのキャリアガス量よりも多い量のキャリアガスを保持できるバッファタンク；ガス分離カラムに供給された被測定ガスのガス成分を検出する検出手段を含む。

5 本発明によれば、エアーポンプから供給される空気からなるキャリアガス中に雑ガス成分が含まれていても、空気の流れを弱めて濃度を均一にするバッファタンクを介してキャリアガスがガス分離カラムへ送られるので、検出手段の出力のベースライン変動を抑制することができ、より信頼性の高い分析を提供することができる。

10 また、本発明は、ガスポンベの代りに、例えば、清浄な空気がキャリアガスとして充填される容積可変の袋状タンクを用いることで、小型化が可能で、検出器の出力のベースラインを安定化させて信頼性の高い分析が行えるガスクロマトグラフ装置を提供することにある。

すなわち、このガスクロマトグラフ装置は、ガス成分に応じて流動遅延を生じさせる部材を充填したガス分離カラム；接続口を有し、内部にキャリアガスが
15 充填される容積可変の袋状タンク、この袋状タンクの接続口は、ガス流路を介してガス分離カラムの一端に連結される；ガス分離カラムの他端に設けられる吸引用エアーポンプ；ガス分離カラムと袋状タンクとの間に設けられ、ガス流路を流れるキャリアガス中に検出対象ガス成分を含む被測定ガスを供給するガス供給口；およびガス分離カラムに供給された被測定ガスのガス成分を検出する検出手段を含む。
20

キャリアガスとして袋状タンク内に充填された雑ガスを含まない清浄な空気のみをガス分離カラムへ送ることができるので、雑ガスの影響によって生じる検出手段の出力のベースライン変動を無くして信頼性の高い分析を行うことができる。また、ガスポンベを使用した場合よりも装置全体の小型化を図りやすい。

25 上記ガスクロマトグラフ装置は、さらにガス流路への被測定ガスの注入タイミングを検知するセンサ手段と、センサ手段から提供される注入タイミングおよび前記検出手段の出力とに基づいて被測定ガスの分析を行う分析手段を含むこ

とが好ましい。

上記ガスクロマトグラフ装置において、バッファタンク的一端は外気に開放され、他端はエアーポンプに連結され、エアーポンプがガス流路に供給するキャリアガスの一部がガス分離カラムへ送られ、残りのキャリアガスはガス流路から
5 分岐路を介してバッファタンクに返還されることが好ましい。この場合は、ガス分離カラムへ送り込まれるキャリアガスの流量に比べて大きな吸気量を持つ汎用の安価なエアーポンプが利用可能になる。

上記ガスクロマトグラフ装置は、ガス供給口より上流側のガス流路に配置され、ガス吸着物質およびガス分解触媒の少なくとも一方を用いたガス浄化装置を
10 含むことが好ましい。この場合は、キャリアガス中に高濃度の雑ガスが含まれる場合や、雑ガスがキャリアガス中に長期間に亘って存在する場合であっても、キャリアガスに残留している雑ガスを確実に除去することができる。

また、上記ガスクロマトグラフ装置は、ガス供給口の上流側、もしくは検出手段の下流側で、且つその近傍のガス流路に配置される流量センサと、流量セン
15 サの検知出力の変化に基づいて被測定ガスの供給を検出する手段とを含むことが好ましい。この場合は、リテンションタイムの計測基準となるガス注入のタイミングの検出を正確に行え、結果としてガス成分の分析精度をさらに改善することができる。

さらに、上記ガスクロマトグラフ装置は、ガス分離カラムに供給されるキャリアガスの流量を、被測定ガスを供給した時点から予め決められたパターンに基づいて増加させる制御手段を有することが好ましい。この場合は、リテンション
20 タイムが遅い（長い）ガス成分であっても、ガス分離効率を改善し、分析時間を短縮することができる。また、検出手段によるガス成分の検知を示すピークの立ち上がりを鋭くできるので、濃度換算をより正確に行える。

25 本発明のさらなる目的は、上記したガスクロマトグラフ装置を用いて呼気ของ 가스成分分析を行うことができる呼気成分分析装置を提供することにある。この呼気成分分析装置は、既知のガス成分でなる口臭サンプルについてガスクロマト

グラフ装置によって予め求めたリテンションタイムを含む基準データを記憶するメモリと、この基準データと、被測定ガスである口臭についてガスクロマトグラフ装置によって求めたリテンションタイムを含む測定データを比較する分析手段とを含む。

5 上記の呼気成分分析装置は、呼気中の不変成分のリテンションタイムの変動量に基づいて、検出対象の口臭に対応するガス成分のリテンションタイムの変動量を補正する補正手段を含むことが好ましい。この場合は、キャリアガスの流量変動があっても、呼気中のガス成分のリテンションタイムを適切に補正して呼気中のガス成分の分析精度低下を防ぐことができる。

10 本発明のさらなる特徴およびそれがもたらす効果は、以下に述べる発明の詳細な説明および実施例から理解されるだろう。

図面の簡単な説明

15 図1は、本発明の第1実施形態に基づくガスクロマトグラフ装置の流路構成を示す概略図である。

図2は、上記ガスクロマトグラフ装置のガス分離カラムの一例を示す概略斜視図である。

図3は、上記ガスクロマトグラフ装置の回路図である。

20 図4は、上記ガスクロマトグラフ装置による被測定ガスの注入検出を説明するグラフである。

図5は、上記ガスクロマトグラフ装置の演算処理部に登録される検量線の一例である。

図6は、上記ガスクロマトグラフ装置の演算処理部に登録される規格化曲線の一例である。

25 図7は、上記ガスクロマトグラフ装置を用いた呼気成分分析装置におけるクロマトグラフの一例である。

図8は、上記呼気成分分析装置の表示部に表示される測定結果の一例を示す図で

ある。

図9は、バッファタンクなしのガスクロマトグラフ装置の流路構成を示す概略図である。

図10A～図10Cは、図9の装置で生じる恐れがある不具合を説明するグラフである。

図11は、本発明の第2実施形態に基づくガスクロマトグラフ装置の流路構成を示す概略図である。

図12は、本発明の第3実施形態に基づくガスクロマトグラフ装置の流路構成を示す概略図である。

図13は、本発明の第4実施形態に基づくガスクロマトグラフ装置の流路構成を示す概略図である。

図14は、ガスポンプを用いた従来のガスクロマトグラフ装置の流路構成を示す概略図である。

15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を好ましい実施形態に基づいて詳細に説明する。

(第1実施形態)

図1は、本実施形態のガスクロマトグラフ装置6の流路構成を示す図である。このガスクロマトグラフ装置6は、ガス成分に応じて流動遅延を生じさせる部材を充填したガス分離カラム1と、キャリアガスとして空気をガス分離カラム内に
20 圧送するエアーポンプPと、エアーポンプPとガス分離カラム1との間に延出するガス流路22に設けられ、ガス流路22内を流れるキャリアガス中に検出対象ガス成分を含む被測定ガスを供給するガス供給口（以下、ガス注入口）26と、エアーポンプの上流側に設けられるバッファタンク20と、ガス分離カラム1内に
25 供給された被測定ガスのガス成分を検出する検出器30とで主に構成される。

バッファタンク20は、外気に連通する小孔でなる吸気口20a、排気口20b、および帰還口20cを有するボトル形状でなる。エアーポンプPは、バッ

ファタンク20の排気口20bに吸気用ガス流路21を介して接続される。このエアーポンプPにより、バッファタンク20を介して吸気/加圧された空気がキャリアガスとしてガス流路22を経てガス分離カラム1に送られる。

図1中、番号23は、ガス流路22に配置されるガス浄化装置である。番号24は、ニードルバルブからなる流量調整器である。番号25は、ガス流路22内の圧力変化を検出する流量センサである。また、番号27は、エアーポンプPとガス浄化装置23の間のガス流路22に設けられる分岐部である。番号28は、分岐部27からバッファタンク20に返還されるキャリアガスの流速を制御するスピードコントローラ28である。番号29は、分岐部からスピードコントローラ28を介してバッファタンク20の帰還口20cに連結される帰還用ガス流路である。検出器30は、ガス分離カラム1内の大気に連通する排気口付近に配置され、半導体ガスセンサからなる。

バッファタンク20は、エアーポンプPがガス分離カラム1へ供給する単位時間当たりのキャリアガス量に比して十分に多い量のキャリアガスを保持することができる。本実施形態では、ガス分離カラム1に流すキャリアガスが100cc/min程度であるので、バッファタンク20として、例えば1000cc程度のタンクを用いている。これにより、外部から取り入れた空気の流れを弱め、その濃度を均一にしてからガス分離カラム1に送るので、検出器30の出力のベースライン変動を抑えることができる。

ガス浄化装置23は、高濃度の雑ガスが含まれる場合や、雑ガスが長期に亘り存在する場合に雑ガスを除去するのに有効である。ガス浄化装置23には、活性炭、シリカゲルなどのガス吸着物質、酸化触媒などのガス分解触媒の一方或いは両方を用いることが好ましい。特に、ガス分解触媒としては、白金或いは白金パラジウムのような貴金属触媒を担持した燃焼触媒（ヒータなどで150℃～200℃に加熱する）を用いることが好ましい。尚、触媒の構造には関しては特に制限はなく、ハニカム構造や粒状等の構造を用いることができる。

また、ガス吸着物質を単独で用いる場合は、図1の位置に限定されず、バッ

ファタンク20とエアーポンプPとの間やバッファタンク20の上流側に設けても良い。ガス分解触媒（燃焼触媒）を単独、或いはガス吸着物質と合わせて用いる場合は、キャリアガスの流量が少ないバッファタンク20とエアーポンプPとの間、或いはガス供給口26の下流に設けることが好ましい。勿論、ガス浄化装置23を複数箇所に設けても良い。

ガス分離カラム1としては、例えば、図2に示すような構造を採用することが好ましい。このガス分離カラム1は、ステンレス、銅等の熱伝導性の高い金属にて形成された外筒1aと、この外筒1a内に挿入された、例えば、テフロン(R)からなる内筒1bの2重筒体で形成されている。内筒1b内には固定相となる充填材が充填されている。この充填材は、被測定ガスやキャリアガスの種類に応じて適宜選択される。

ガス分離カラム1に使用されるヒータ2は、シリコンラバーシート等の絶縁性ラバーにて抵抗体3を絶縁したフレキシブルなラバー状ヒータである。抵抗体3は、ガス分離カラム1の外周面に一端側から他端側に亘って螺旋状に巻かれている。また、このガス分離カラム1にはガス分離カラム1の温度を検知するため、熱電対からなる温度センサ4が設けられている。この熱電対は、ポリフッ化エチレン樹脂（テフロン(R)等）やガラスウール等の絶縁材にて絶縁被覆された状態でガス分離カラム1の外面に配設される。

動作時、ガス分離カラム1が所定の温度となるように後述のカラムヒータ制御部によりヒータ2への通電がなされる。このときカラムヒータ制御部は、温度センサ4による検知結果を基にして、ヒータ2への通電量を制御し、また必要に応じてガス分離カラム1の近傍に配備された冷却用ファンを駆動することにより、ガス分離カラム1を所定の温度に加熱保持する。このように、ガス分離カラム1におけるガス成分のリテンションタイムを一定に保つことで正確な測定が行える。

ガスクロマトグラフ装置6は、図3に示すように、電源部31と、カラムヒータ制御部32と、演算処理部33と、表示部34と、流量計測部35とからな

る。電源部31は、電源スイッチSWがオンされると、AC電源からエアープンプの駆動用電圧と、演算処理部33、表示部34および流量計測部35の各々の動作電圧+Vとを生成する。

5 カラムヒータ制御部32は、ガス分離カラム1の温度を予め設定した所定温度に保つ機能を有する。すなわち、カラムヒータ制御部32のPID制御部は、サーミスタからなる温度センサによって測定されたガス分離カラム1のヒータ2の温度に基づき位相制御部を通じてヒータ2への通電電力を制御する。

10 演算処理部33は、ガス注入口26からの被測定ガスの注入タイミングの検出を行う判定処理機能を有する。流量センサ25の出力は、流量計測部35から取り込まれ、このセンサ出力に基づいて流量変化が検出される。この流量変化の検出によって、ガス注入口26からの被測定ガスの注入タイミングが決定される。また、演算処理部33は、流量センサ25の出力によってガス流路22内のキャリアガスの流量を計算する演算機能を有する。さらに、演算処理部33は、ガスセンサからなる検出器30のヒータ30aの通電を制御し、検出器30の感ガス
15 体のヒートクリーニングのための高温期間と、感ガス体の検知出力を取り込むための低温期間との間で検出器30の温度を制御する機能を有する。また、演算処理部33は、低温期間で取り込んだ検知出力と注入タイミングの検出とに基づいて検出ガス成分の分析及び定量決定を行う分析処理機能、ガス分離カラム1の温度を温度センサの検出信号より求める機能、および表示部34に表示データ送出
20 する機能を有する。

表示部34は、液晶表示器とコントローラから構成され、演算処理部33から送出されるデータに基づいて、キャリアガスの流量、分析処理機能によって求められた検出ガス成分の分析結果や定量値、更にガス分離カラム1の温度等が表示される。

25 流量センサ25は、負特性サーミスタと白金コイルとを備えた風速センサで構成される。この流量センサ25は、ガス流路22内に配置され、白金コイルへの電圧印加によって加熱され、加熱されているガス流路22内の温度を負特性サ

ーミスタで検知する。一定量のキャリアガスがガス流路22内に流れている時、負特性サーミスタが検知する温度は一定温度になる。しかし、流量が変化すると、つまり流速が変化すると、検知温度が変化する。そして、流量が再び安定すると流量（流速）に対応した一定温度に保たれる。検知出力は、流量計測部35でA
5 /D変換された後、演算処理部33に取り込まれる。演算処理部33は、その検知温度から流量換算することでキャリアガスの流量を監視する。

さて、電源スイッチSWをオンして、ガスクロマトグラフ装置6を動作させると、エアポンプPによってバッファタンク20を介して外部から空気を吸気し、この吸気した空気の所定量がキャリアガスとして分岐路27を介してガス流
10 路22に送られる。ガス流路22へのキャリアガスの供給量は、流量調整器24で調整される。残りのキャリアガスは、スピードコントローラ28及び帰還用ガス流路29を介してバッファタンク20に戻される。

ガス流路22に送られるキャリアガスは、ガス浄化装置23を通ることで雑ガス成分が除去され、清浄なキャリアガスとして流量調整器24を介してガス分
15 離カラム1へ送られる。キャリアガスの流量は、流量センサ25によって常時検出されており、演算処理部33はこの流量センサ25の出力に基づいてキャリアガスの流量を換算し、監視する。換算結果は、表示部34に表示される。

このように、キャリアガスをガス分離カラム1内へ送っている状態で、ガス注入口26に検出対象ガス成分を含む被測定ガスを注入すると、瞬間的にガス流
20 路22内の流速（流量）が減少する。このガス流量の瞬間的な減少に反応して、流量センサ25の負特性サーミスタの検知温度が瞬間的に上昇する。この瞬間的な検知温度の変化は、図4に示す流量センサ25の出力Aのレベルと予め設定している基準レベルLとの比較により演算処理部33で検知される。

すなわち、演算処理部33は、この検知されたタイミングで被測定ガスが注
25 入されたと判断し、このタイミングに基づいて検出器30で検出されるガス成分のリテンションタイムを計測する。つまり、従来作業者が手動スイッチの操作で行っていた被測定ガスの注入タイミングの検出を、本実施形態のガスクロマトグ

ラフ装置6によれば、自動化することでより正確な検出が行えるのである。

ガス注入口26から供給された被測定ガスは、キャリアガスと混合され、この混合ガスがガス分離カラム1に導入される。ガス分離カラム1内部の固定相を通過することにより固定相との相互作用によってガス成分が分離される。ガス分離カラム1から導出されたガス成分は、検出器30によって検出される。

このように、本実施例で使用しているガス分離カラム1は、上記したヒータ2にて加熱保持されるため、従来の恒温槽のような大がかりな装置構成を必要とせず、ガス分離カラム1を一定温度に加熱保持するための加熱手段の構成を小型化して、装置全体の小型化が図れる。

次に、上記したガスクロマトグラフ装置6を呼気成分分析装置として用いる場合について説明する。この呼気成分分析装置は、既知の口臭に対応するガス成分のリテンションタイムと検出手段の検出出力のピークと、検出出力のピークに対応する各ガス成分の濃度データとを登録し、この登録データと、被測定ガスである口臭に対応するガス成分に関して得た検出手段の検出出力とを照合して口臭のガス成分の定性／定量測定を行う手段を具備する。

例えば、呼気ガスである被測定ガスに含まれる検出対象ガスのガス種（糖尿病、肝臓病、アルコール中毒治療剤の投薬期間等、人それぞれに応じて H_2S 、 CH_3SH 、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ）は決まっているので、予め検出対象ガスに対する検出器30の出力変化とガス濃度との間の関係を示す検量線データ（図5参照）及び、検出器30の検出信号波形においてピーク時の検出信号を「1」としたときのピーク形状データである規格化曲線データ（図6参照）が演算処理部33のメモリ33aに登録される。

尚、図5では横軸がガス濃度（ppb）であり、縦軸が検出器30の出力変化（mV）であり、検量線は $Y = aX^b$ で表される。また、直線Iは検出対象ガスが H_2S 、直線IIは検出対象ガスが CH_3SH 、直線IIIは検出対象ガスが $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ であることを示している。

また、図6のピーク曲線(i)は、人であれば誰でも呼気中に含む CO_2 やO

CO_2 のような不変成分（呼気のバックグラウンドとなる成分）であり、ピーク曲線 (ii) は H_2S 、ピーク曲線 (iii) は CH_3SH 、ピーク曲線 (iv) は $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ にそれぞれ対応し、夫々のピークに対応する時間がリテンションタイムとなる。

従って、演算処理部33は、ガス分離カラム1から出てくるガスを検出する
5 検出器30の出力および検知されたガス注入タイミングとからピークの発生までの時間を測定することができる。このように計測された当該検出ガス成分のリテンションタイムと検出されたピークの波形形状をメモリ33aに登録してあるデータと照合することで検出ガス成分が判定される。また、そのときの検出出力のピーク値から検出ガス成分の濃度（定量値）を判定することができる。判定
10 結果は、表示部34に表示される。

図7は、本実施形態のガスクロマトグラフ装置6を用いた呼気ガス内の口臭に対応するガス成分のガスクロマトグラフの一例である。図7中、①は測定データ、②は呼気のバックグラウンドとなる分離曲線、③は H_2S の分離曲線、④は CH_3SH の分離曲線であり、当該測定データ中には $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ は存在しない。

15 測定結果は、図8に示すように表示部34に表示される。この例では、ガス種、検出器30の検出出力の変化（mV）および口臭成分ガス濃度が表示されている。尚、ガス濃度換算は、検出出力のピーク高さによらず、ピーク波形の面積から濃度を算出しても良い。

ところで、キャリアガスの流量が何らかの原因で変化した場合、リテンション
20 タイムが変動し、分析処理の正確性が低下する恐れがある。この場合は、検出器30の検出出力のピークが最初に発現するガス成分が、 CO_2 、 O_2 等の誰でも呼気中に含む不変成分であることに着目し、このガス成分のリテンションタイムを基準として、その後に発現する検出出力のピークに対応するリテンションタイムが前記基準とどれだけずれているかを演算処理部33で計算し、その計算結果
25 に基づいて上述の H_2S 、 CH_3SH 、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ のリテンションタイムを補正することで、キャリアガスの流量変動による影響を除去することができる。

尚、エアポンプにより外気である空気をガス分離カラム1に供給するにあた

り、バッファタンクを設けない場合に生じる恐れがある不具合について参考までに紹介する。

図9に示すように、流量調整器9の上流側のガス流路8にエアーポンプPを設け、バッファタンクを配置することなくガス流路8の端部を外気に連通させ、

- 5 エアーポンプPによってガス流路8を介して空気をガス分離カラム1へ圧送する構成でなるガスクロマトグラフ装置を用いる場合において、エアーポンプによって供給される空気中に雑ガスが短期間混入すると、図10Aに示すように、検出器14の出力のベースライン上に単発的な出力レベルが生じる恐れがある。また、エアーポンプによって供給される空気中に比較的長期にわたって雑ガスが混入すると、図10Bに示すように、ベースラインが長期間にわたって上昇する恐れがある。更に、エアーポンプによって供給される空気が汚染されていると、図10Cに示すように、ベースラインの上限変動が生じる恐れがある。

(第2実施形態)

- 上記した第1実施形態では、エアーポンプPの上流側にバッファタンク20を設け、ポンプから供給される空気の一部（余剰空気）をバッファタンク20に返還する構成が採用されているが、本実施形態では、図11に示すように、バッファタンク20が流量調整器24とガス注入口26との間のガス流路22内に配置されている。すなわち、エアーポンプPによって吸い込まれた空気は、流量調整器24で流量が調整された後、キャリアガスとしてバッファタンク20を介してガス分離カラム1へ送られる。尚、エアーポンプPの吸気能力が大きい場合は、余剰空気を外部に放出すればよい。その他の構成は、第1実施形態と実質的に同じであるので、重複する説明を省略する。

(第3実施形態)

- 上述のリテンションタイムはキャリアガス流量に依存するので、キャリアガスの流量が多いほど早く（短く）なる。また、ガス成分によってはガス分離カラム1から出てくる時間が大変遅い（長い）場合がある。このような場合、検出に時間がかかると共に、検出出力のピークがブロードになって濃度換算が不正確に

なる恐れがある。

そこで本実施形態のガスクロマトグラフ装置は、リテンションタイムの遅いガス種の検出時間を短縮し、検出出力のピークを鋭くするために、ガス注入検出時から所定のパターンでキャリアガスの流量を増加させる制御を行うことを特徴とする。

図9は、このガスクロマトグラフ装置の流路構成を示す概略図である。流量を調整する流量調整器24aと電磁弁37aとを挿入した第1ガス流路22aと、流量を調整する流量調整器24bと電磁弁37bとを挿入した第2ガス流路22bとが並列になるようにガス流路22内に設けられている。

第1流路22aは、被測定ガス注入前の所定のキャリアガス流量を流す流路として用いられ、第2流路22bは、被測定ガス注入後のキャリアガス増加用の流路として用いられる。流量調整器24a、24bの各々は、所定の流量となるように予め調整される。演算処理部33は、通常時、電磁弁37aを開き、電磁弁37bを閉じるように制御する。一方、被測定ガス注入検出時には、メモリ33aに予め登録されている流量変化パターンに沿って電磁弁37aおよび電磁弁37bを開くことによりキャリアガスの流量が制御される。尚、流路22a、22bをバッファタンク20とエアープンプPとの間のガス流路21に設けても良い。

また、エアープンプPの印加電圧を制御して外部からの空気吸気量を増加させるとともに、流量調整器を電氣的に制御できるニードルバルブに置き換えても良い。この場合、エアープンプPの印加電圧をインバータ装置などによって徐々に上げるようにすれば、キャリアガスの流量を徐々に上昇させることができる。上記以外の構成は、上記の第1および第2実施形態と実質的に同じであるので、重複する説明を省略する。

（第4実施形態）

上記した第1～3実施形態においては、バッファタンク20を用いることを前提としている。本実施形態のガスクロマトグラフ装置は、図13に示すように、

ゴム引きの袋等の容量可変の袋状タンク40をバッファタンク20の代りに使用する点を特徴とする。

すなわち、この袋状タンク40に予め清浄なキャリアガス用空気を封入しておく。袋状タンク40の排気口に設けた接続部40aは、ガス流路22の一端に
5 接続される。この袋状タンク40内の空気は、ガス分離カラム1の排気側に設けた吸引用のエアープンプPによりガス分離カラム1内に被測定ガスとともに吸引される。

この分析装置は、被測定ガスが空気である場合にも使用できる。ガス供給口（以下、ガス吸引口と言う）26'は、電磁弁28を介してガス流路22に接続
10 されている。空気に含まれるガス成分を検出する場合、ガス吸引口26'は外部に開口しており、電磁弁28を手動スイッチ等で開くことで負圧となっているガス流路22内に被測定ガスである空気が吸引される。

ガス流路22内に吸引された空気は、キャリアガスとともにガス分離カラム1へ送られる。尚、袋状タンク40は、ガス流路22に接続されていない状態で
15 は接続部40aが閉じられており、内部の空気は外に漏れない。ガス流路22に接続された時に弁構造により開かれる。ガスクロマトグラフ装置6を使用しない時、袋状タンク40を取外すことができる。

本実施形態では、大気中に含まれるガス成分の検出する場合について説明したが、ガスクロマトグラフ装置6を呼気成分分析装置として用いる場合は、被測定ガスを被測定ガス（呼気）袋などにいれてガス吸引口26'に連結させれば良
20 い。上記した構成以外は、第1～4実施形態と実質的に同じであるので、重複する説明を省略する。

上述した各実施形態のガスクロマトグラフ装置6は、呼気成分分析装置だけでなく、その他の被測定ガスを対象とする分析装置にも利用することができ、上
25 記した実施形態の用途に限定されない。

産業上の利用可能性

上記したように、本発明によれば、エアーポンプで吸気する空気からなるキャリアガス中に雑ガス成分が含まれていても、バッファタンクによって空気の流れを弱め雑ガス成分の濃度を均一にしてからガス分離カラムへ送ることができ、そのため雑ガスによって起きる検出手段の出力のベースライン変動を抑制することができ、このベースライン変動による成分分析への影響を少なくして信頼性の高い測定が可能なる。また、キャリアガスの流量が多い場合や、ガス分離カラムからガス成分が出てくる時間が遅い場合であっても、ガス注入検出時から所定のパターンでキャリアガスの流量を増加させる制御を行えば、リテンションタイムの遅いガス種の検出時間を短縮するとともに、鋭い検出出力のピークを得ることができ、

また、上記したように、本発明のガスクロマトグラフ装置は、呼気成分分析装置に用いることが特に好ましいものであるが、その他の被測定ガスの定性・定量分析にも広く利用でき、検出器の検出出力のベースラインを安定化させて信頼性の高い測定を提供することができる。

請求の範囲

1. 以下の構成を含むガスクロマトグラフ装置：

ガス成分に応じて流動遅延を生じさせる部材を充填したガス分離カラム；

5 キャリアガスとして空気をガス分離カラム内に供給するエアーポンプ；

前記エアーポンプと前記ガス分離カラムとの間に延出するガス流路に設けられ、
当該ガス流路内を流れるキャリアガス中に検出対象ガス成分を含む被測定ガス
を供給するガス供給口；

10 前記ガス供給口の上流側に設けられ、前記エアーポンプがガス分離カラムへ供給
する単位時間当たりのキャリアガス量よりも多い量のキャリアガスを保持でき
るバッファタンク；

前記ガス分離カラムに供給された被測定ガスのガス成分を検出する検出手段。

15 2. 請求項1に記載のガスクロマトグラフ装置は、さらに上記ガス流路への被測
定ガスの注入タイミングを検知するセンサ手段と、前記センサ手段から提供され
る注入タイミングおよび前記検出手段の出力とに基づいて被測定ガスの分析を
行う分析手段を含む。

20

3. 請求項1に記載のガスクロマトグラフ装置において、

上記バッファタンクの一端は外部に開放され、他端は上記エアーポンプに連
結され、上記エアーポンプがガス流路に供給するキャリアガスの一部がガス分離
カラムへ送られ、残りのキャリアガスはガス流路から分岐路を介してバッファタ
25 ンクに返還される。

4. 請求項1に記載のガスクロマトグラフ装置は、上記ガス供給口より上流側のガス流路に配置されるガス吸着物質およびガス分解触媒の少なくとも一方を用いたガス浄化装置を含む。

5

5. 請求項1に記載のガスクロマトグラフ装置は、さらに上記ガス供給口の上流側で、且つその近傍のガス流路に配置される流量センサと、前記流量センサの検知出力の変化に基づいて被測定ガスの供給を検出する手段とを含む。

10

6. 請求項1に記載のガスクロマトグラフ装置は、さらに上記検出手段の下流側で、且つその近傍のガス流路に配置される流量センサと、前記流量センサの検知出力の変化に基づいて被測定ガスの供給を検出する手段とを含む。

15

7. 請求項1に記載のガスクロマトグラフ装置は、さらに上記ガス分離カラムに供給されるキャリアガスの流量を、被測定ガスを供給した時点から予め決められたパターンに基づいて増加させる制御手段を有する。

20

8. 請求項1に記載のガスクロマトグラフ装置と、既知のガス成分でなる口臭サンプルについて前記ガスクロマトグラフ装置によって予め求めたリテンションタイムを含む基準データを記憶するメモリと、この基準データと、被測定対象である口臭について前記ガスクロマトグラフ装置によって求めたリテンションタイムを含む測定データを比較する分析手段とを含む呼気成分分析装置。

25

9. 請求項8に記載の呼気成分分析装置は、呼気中の不変成分のリテンションタイムの変動量に基づいて、検出対象の口臭に対応するガス成分のリテンションタイムの変動量を補正する補正手段を含む。

5

10. 以下の構成を含むガスクロマトグラフ装置：

ガス成分に応じて流動遅延を生じさせる部材を充填したガス分離カラム；

接続口を有し、内部にキャリアガスが充填される容積可変の袋状タンク、前記袋状タンクの接続口は、ガス流路を介して前記ガス分離カラムの一端に連結される；

10

前記ガス分離カラムの他端に設けられる吸引用エアーポンプ；

前記ガス分離カラムと前記袋状タンクとの間に設けられ、前記ガス流路を流れるキャリアガス中に検出対象ガス成分を含む被測定ガスを供給するガス供給口；および

15

前記ガス分離カラムに供給された被測定ガスのガス成分を検出する検出手段。

11. 請求項10に記載のガスクロマトグラフ装置と、既知のガス成分でなる口臭サンプルについて前記ガスクロマトグラフ装置によって予め求めたリテンションタイムを含む基準データを記憶するメモリと、この基準データと、被測定対象である口臭について前記ガスクロマトグラフ装置によって求めたリテンションタイムを含む測定データを比較する分析手段とを含む呼気成分分析装置。

20

25

12. 請求項11に記載の呼気成分分析装置は、呼気中の不変成分のリテンションタイムの変動量に基づいて、検出対象の口臭に対応するガス成分のリテンションタイムの変動量を補正する補正手段を含む。

1 / 8

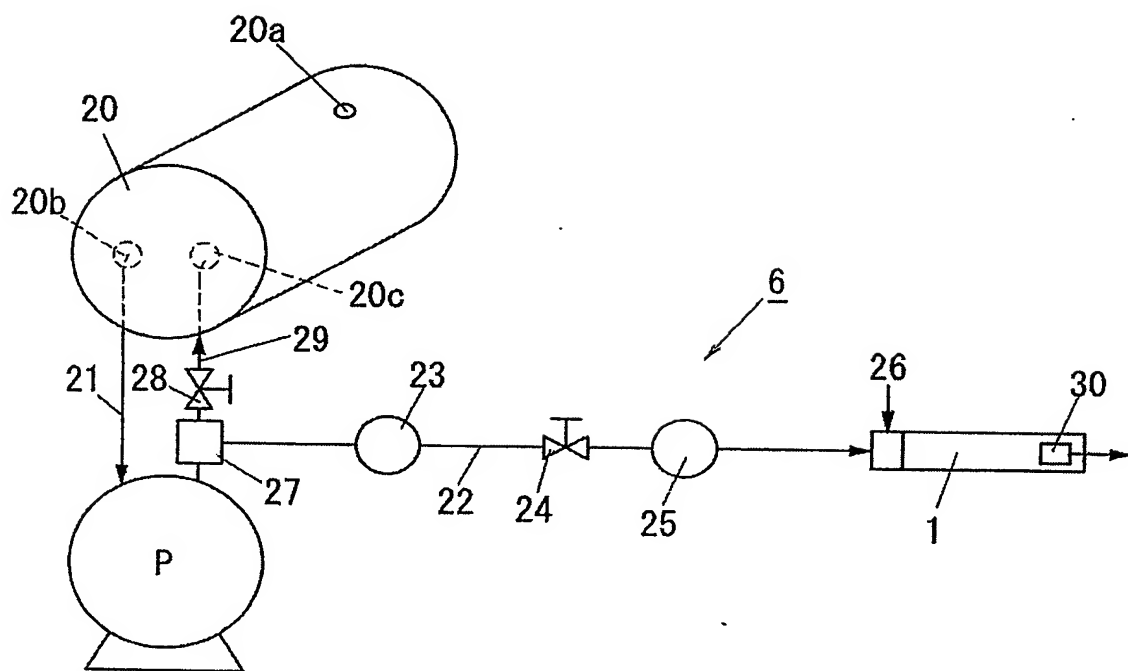


図 1

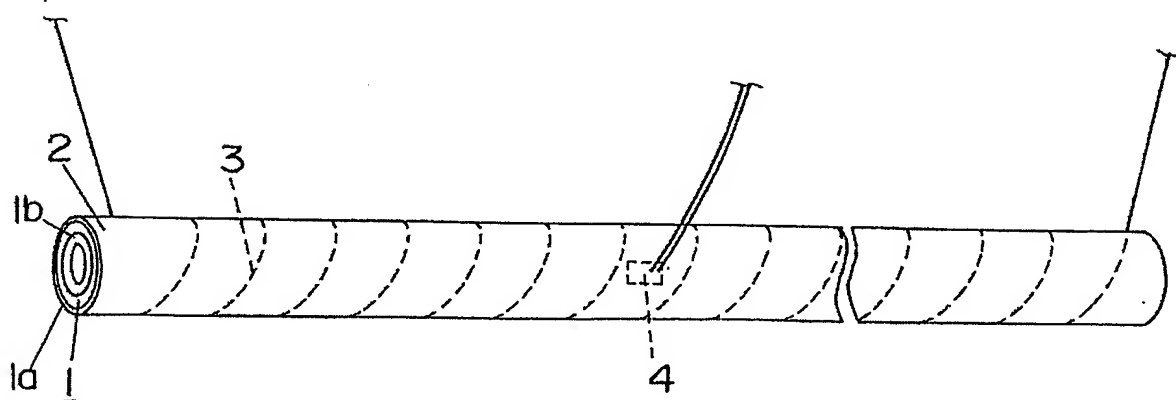


図 2

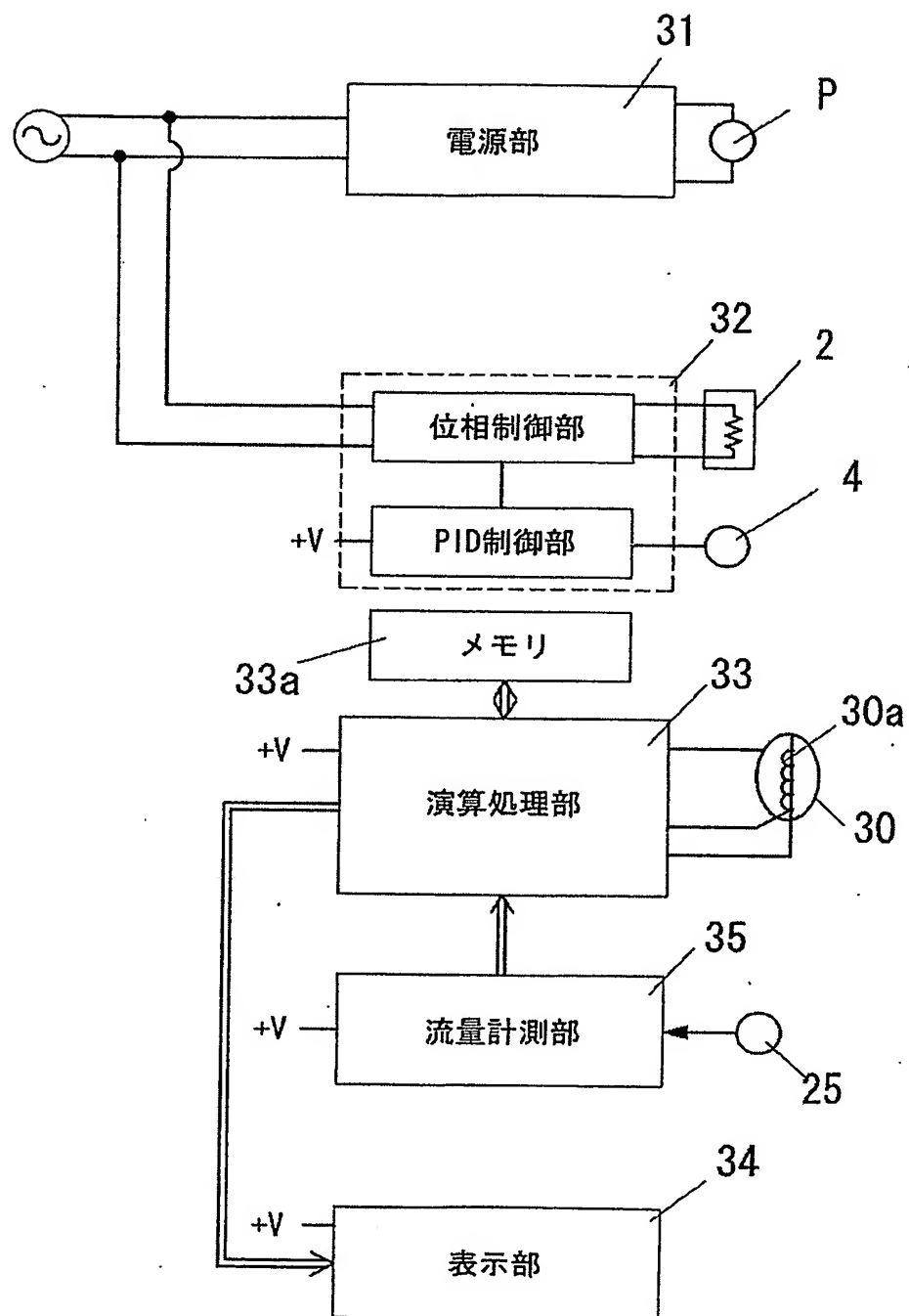
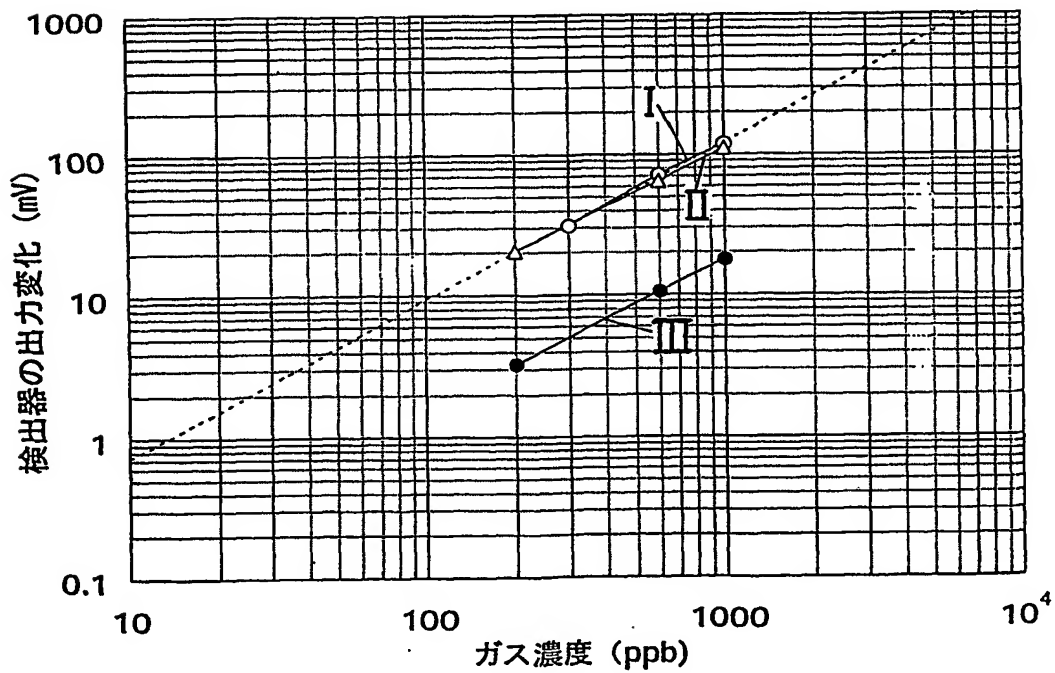
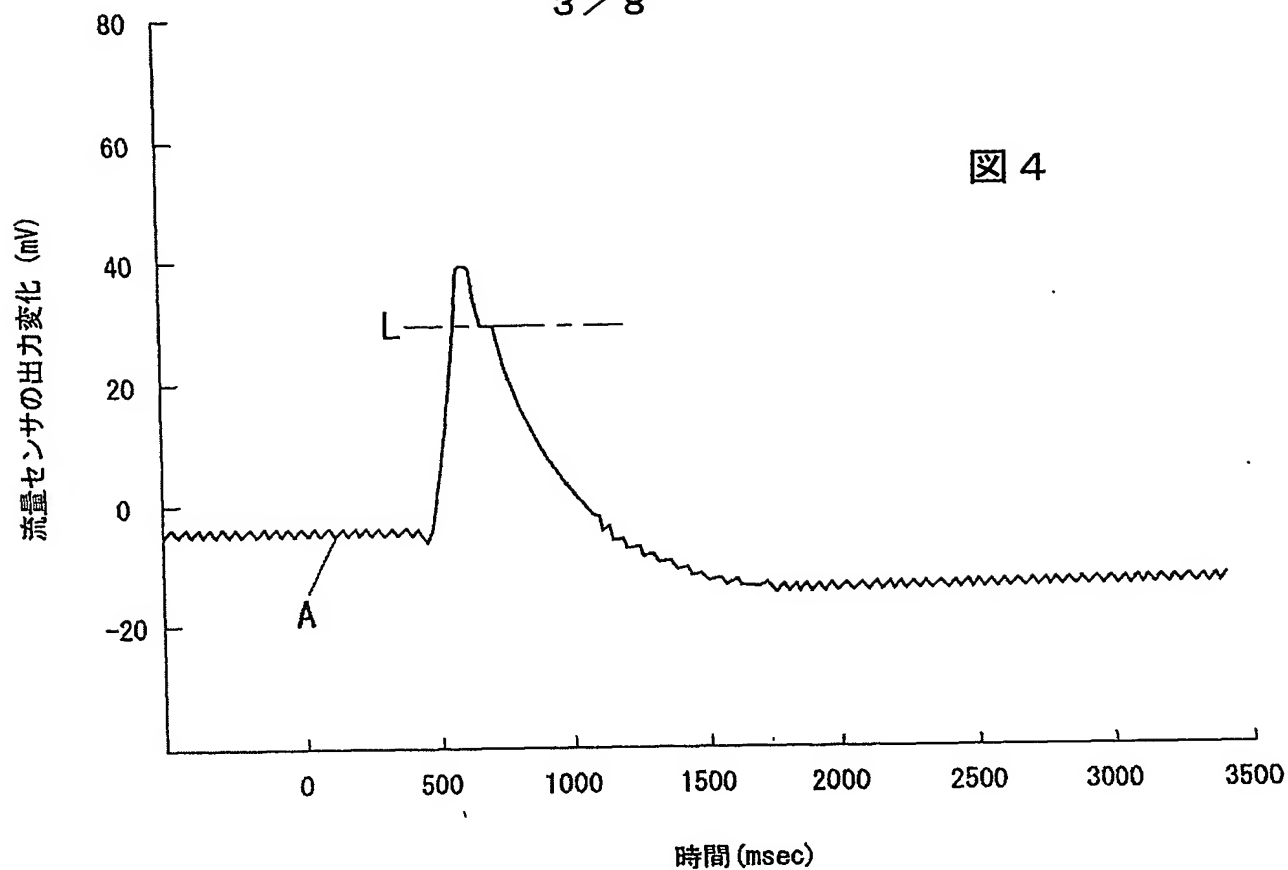


图 3

3 / 8



4 / 8

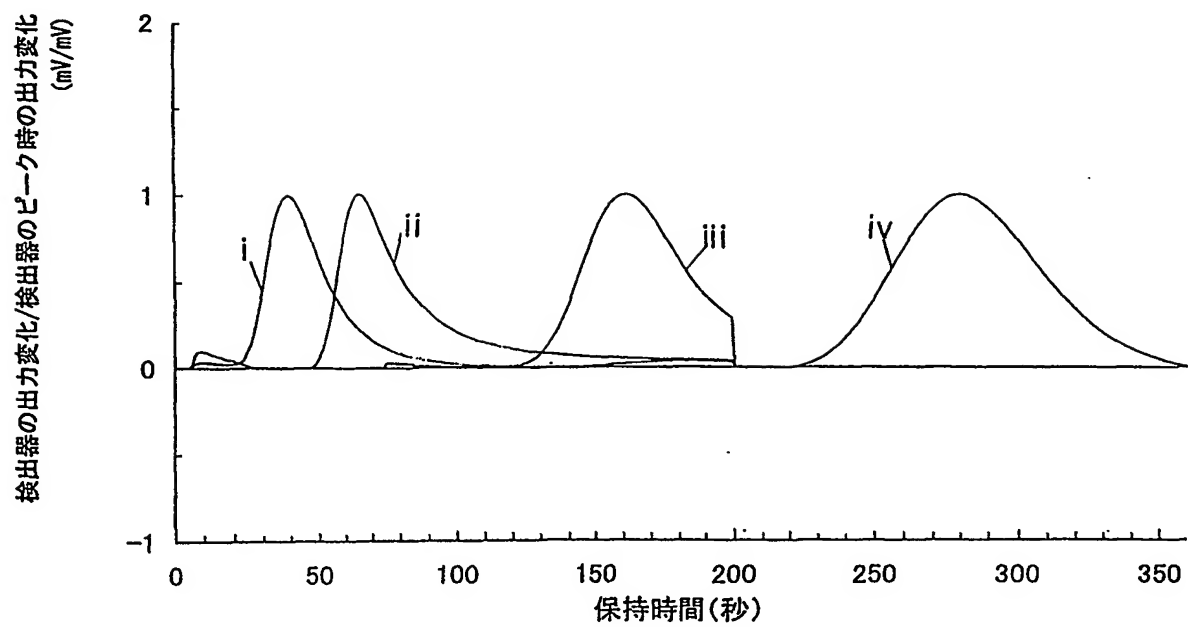


図 6

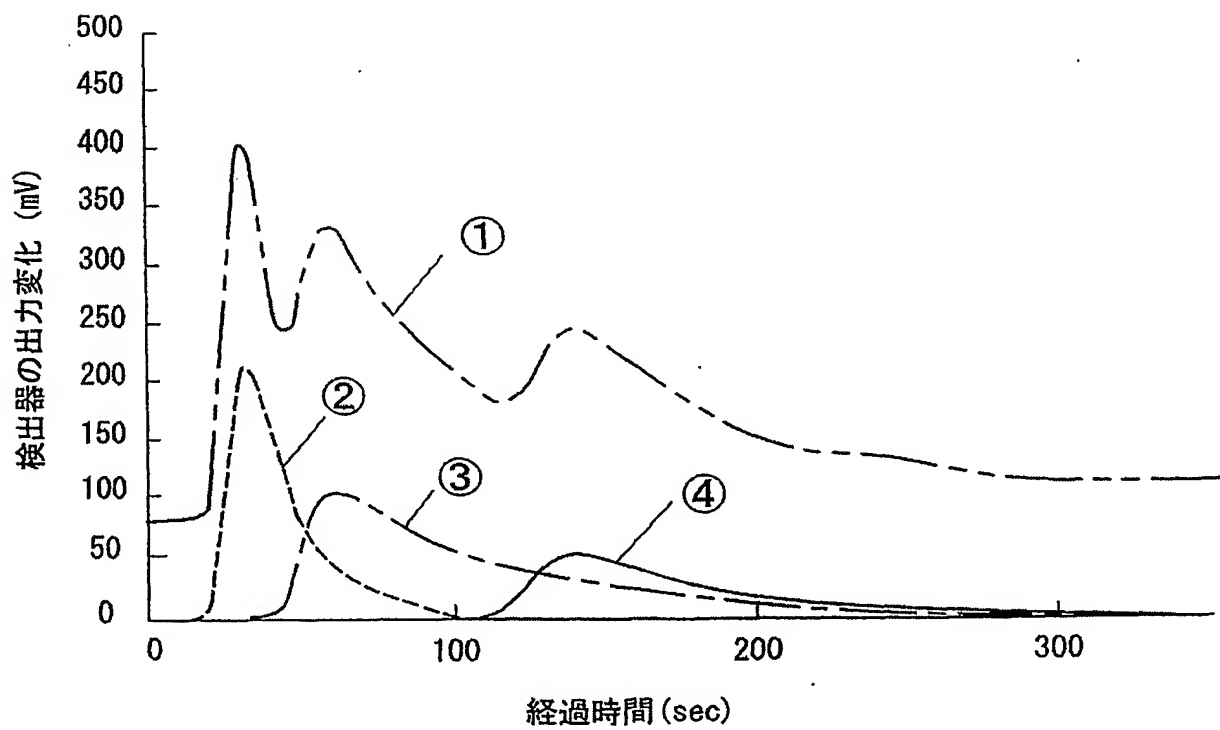


図 7

ガス種	検出器の出力変化 (mV)	口臭成分ガス濃度	
		ppb表示	ng/l表示
H ₂ S	101	884 ppb	1345 ng/l
CH ₃ SH	42.5	381 ppb	818 ng/l
(CH ₃) ₂ S	nd	nd ppb	nd ng/l

図 8

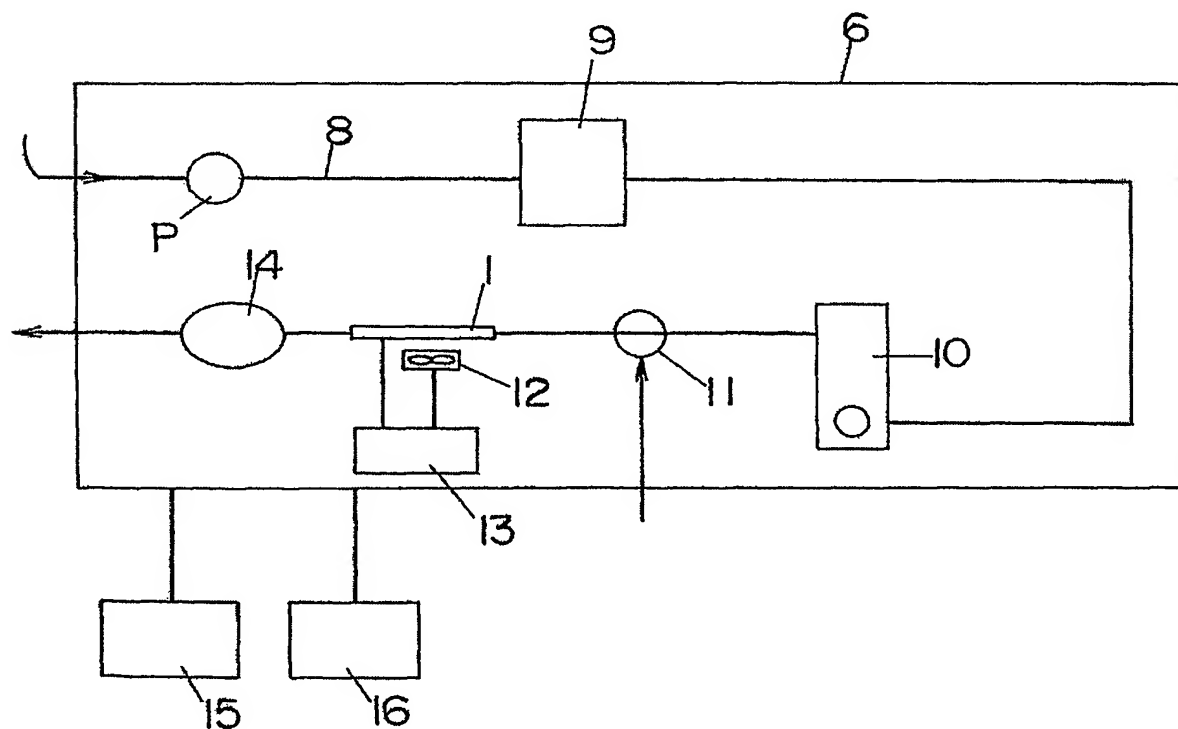


図 9

6 / 8

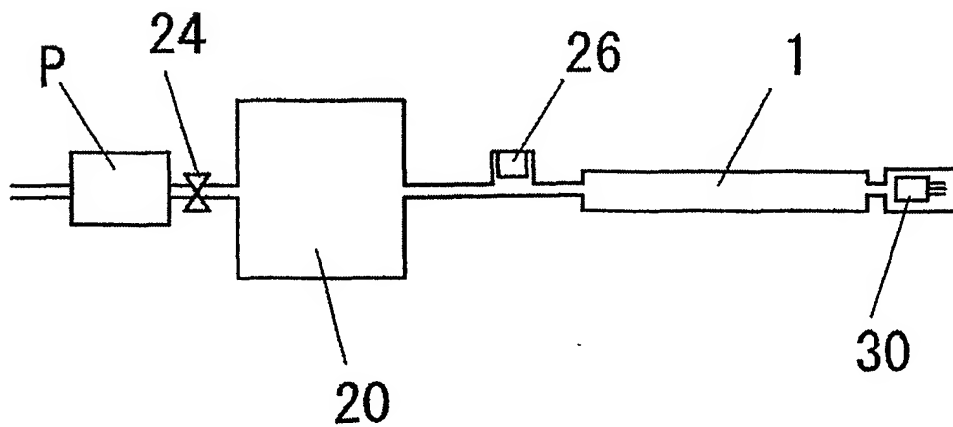
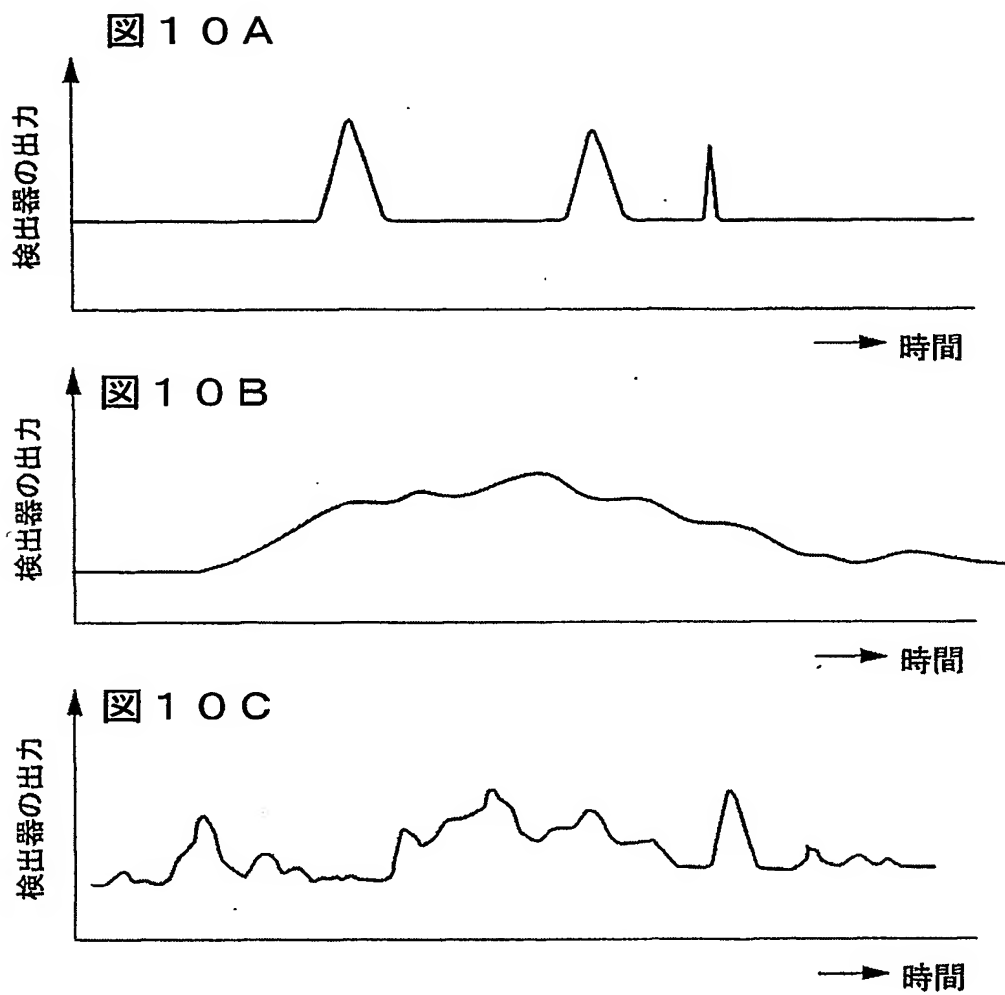


図 1 1

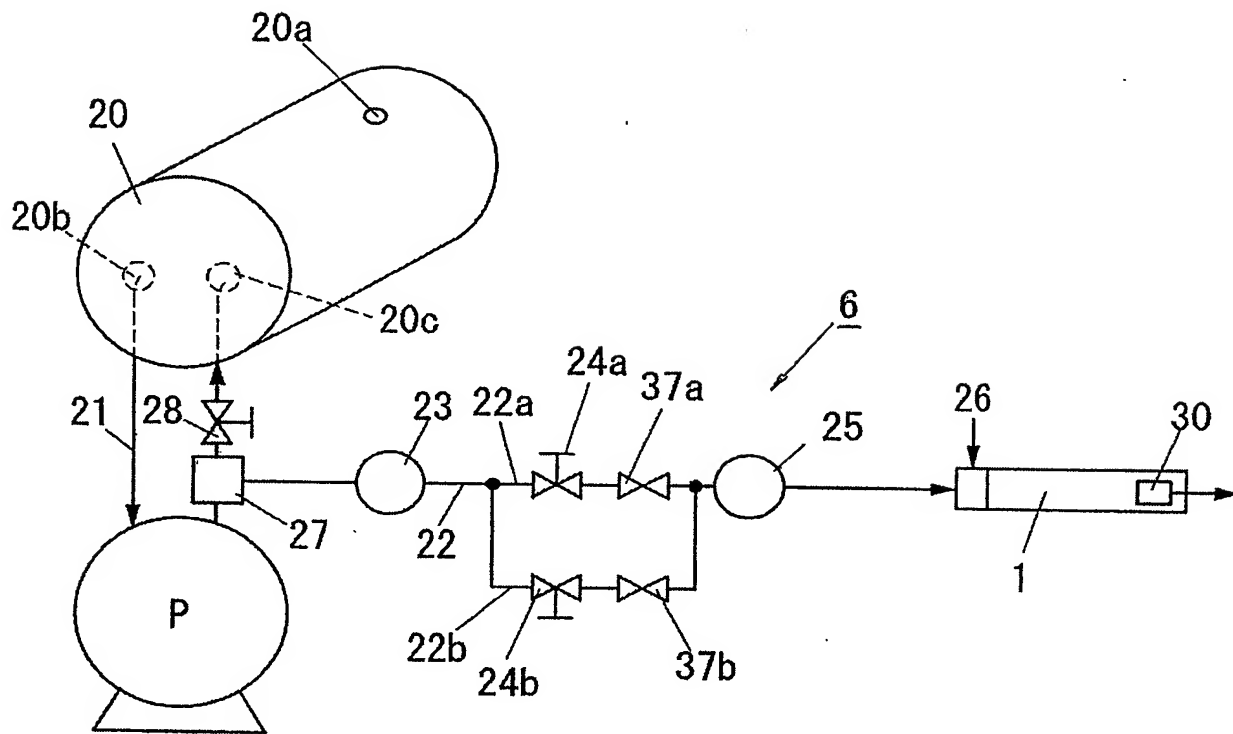


図 1 2

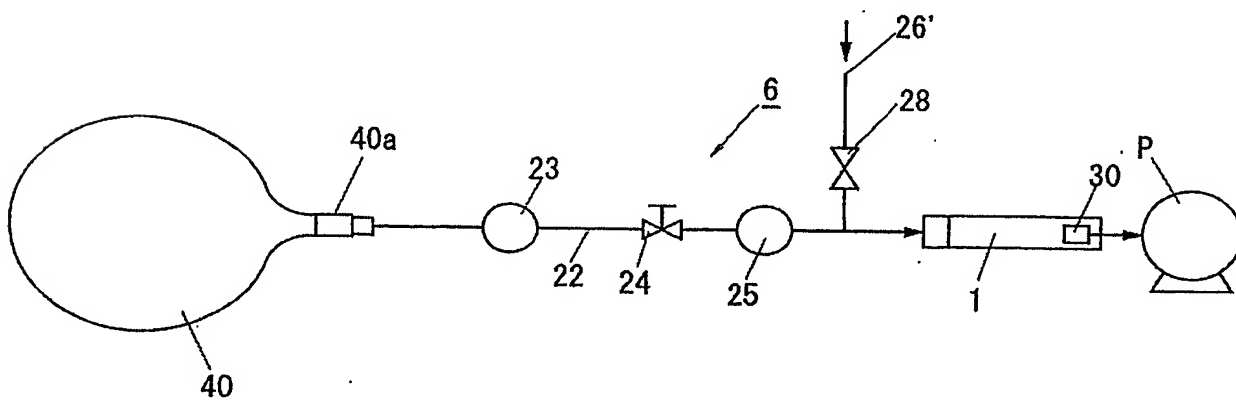


図 1 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G01N30/26, 30/88, G01N33/497

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G01N30/26, 30/88, G01N33/497

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 58-112960 U1 (Mitsubishi Electric Corp.), 02 August, 1983 (02.08.83), Claims; page 6, Par. No. [0001]; Fig. 2 (Family: none)	1-7, 10 8, 9, 11, 12
Y	JP 56-28304 U1 (Shimadzu Corp.), 17 March, 1981 (17.03.81), Full text (Family: none)	8, 9, 11, 12
Y	JP 10-019865 A (Suzuki Motor Corp.), 23 January, 1998 (23.01.98), Claims (Family: none)	8, 9, 11, 12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 07 April, 2003 (07.04.03)	Date of mailing of the international search report 22 April, 2003 (22.04.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G01N30/26, 30/88
G01N33/497

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G01N30/26, 30/88
G01N33/497

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 58-112960 U1 (三菱電機株式会社) 1983.08.02 実用新案登録請求の範囲、第6頁第1パラグラフ、第2図 (ファミリーなし)	1-7, 10 8, 9, 11, 12
Y	JP 56-28304 U1 (株式会社島津製作所) 1981.03.17 全文 (ファミリーなし)	8, 9, 11, 12
Y	JP 10-019865 A (スズキ株式会社) 1998.01.23 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	8, 9, 11, 12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.04.03

国際調査報告の発送日

22.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加々美 一恵

2J

9408

電話番号 03-3581-1101 内線 3251